

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/003110 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 307/00, C08F 16/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008849
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-271352 2003 年 7 月 7 日 (07.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).

余部区上余部 5 0 0 - 4 - 2 4 Hyogo (JP). 堤 聖晴 (TSUTSUMI, Kiyoharu) [JP/JP]; 〒6728044 兵庫県姫路市飾磨区下野田 2 - 2 6 9 - 4 0 5 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル 2 0 2 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

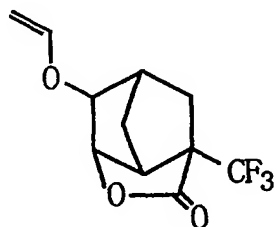
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山 裕 (KOYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6711262 兵庫県姫路市

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

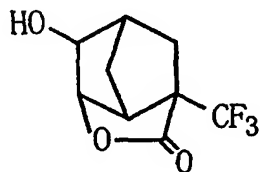
[続葉有]

(54) Title: 6-TRIFLUOROMETHYL-2-VINYLOXY-4-OXATRICYCLO[4. 2. 1. 0^{3,7}]NONANE-5-ONE, AND POLYMER COMPOUND

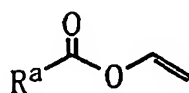
(54) 発明の名称: 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン、及び高分子化合物



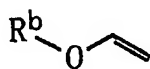
(1)



(2)



(3a)



(3b)

(57) Abstract: 6-trifluoromethyl-2-vinyloxy-4-oxatricyclo[4. 2. 1. 0^{3,7}]nonane-5-one represented by the following formula (1): (1) A method for producing the above compound which comprises reacting 6-trifluoromethyl-2-hydroxy-4-oxatricyclo[4. 2. 1. 0^{3,7}]nonane-5-one represented by the following formula (2): (2) with a compound represented by the following formula (3a) or (3b): (3a) (3b) wherein R^a and R^b each represent a hydrogen atom or a hydrocarbon group.

[続葉有]



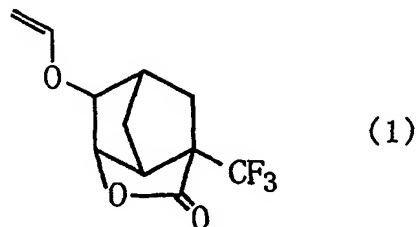
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

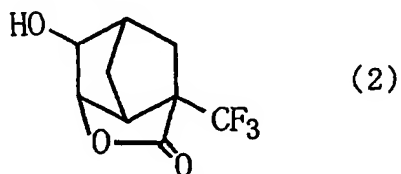
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

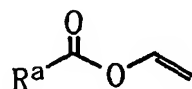
本発明の6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンは、下記式(1)



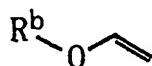
で表される。この化合物は、下記式(2)



で表される6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンと、下記式(3a)又は(3b)



(3a)



(3b)

(式中、R^a、R^bは、それぞれ、水素原子又は炭化水素基を示す)

で表される化合物とを反応させることにより製造できる。

明 細 書

6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-5-オン、及び高分子化合物

5

技術分野

本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用樹脂の単量体成分等として有用な6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-5-オン
10 とその製造方法、及びこの化合物に対応する繰り返し単位を含む高分子化合物に関する。

背景技術

半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長に
15 なってきており、波長248nmのKrFエキシマレーザーから波長193nmのArFエキシマレーザーへと移り、次世代の露光光源として波長157nmのF₂エキシマレーザーが有望視されている。従来のKrFエキシマレーザー露光用やArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いられる樹脂は、真空紫外光（190nm以下の波長の光）に対して
20 十分な透過性を示さない。そこで、このような真空紫外光に対する透過性の高い樹脂として、分子内にフッ素原子を含有する高分子化合物がいくつか提案されている（例えば、特開2002-6501号公報、特開2002-155118号公報、特開2002-179731号公報、特開2002-220419号公報、特開2002-293840
25 号公報、特開2002-327013号公報、特開2003-2925号公報など）。しかしながら、これらの樹脂においても、真空紫外光に

対する透過性（透明性）は必ずしも充分とは言えない。また、露光に用いる光に対する透明性に加え、基板に対する密着性（基板密着性）、光照射により照射部が酸によってアルカリ可溶性に変化する性質（酸脱離性）、ドライエッチング耐性（耐エッチング性）、レジスト用溶剤やアルカリ現像液に対する溶解性（親水性）などの特性をバランスよく備えた樹脂はほとんど無い。

発明の開示

本発明の目的は、基板密着性に優れ、しかも波長 300 nm 以下の光、特に F₂エキシマレーザー（157 nm）等の真空紫外光に対して透過性が高い高分子化合物を得る上で有用な新規なラクトン環含有重合性単量体とその製造法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリマーに優れた基板密着性と高い透明性とを付与できるとともに、フォトレジストとして要求される諸機能を付与するための他の単量体と容易に共重合できる新規なラクトン環含有重合性単量体とその製造法を提供することにある。

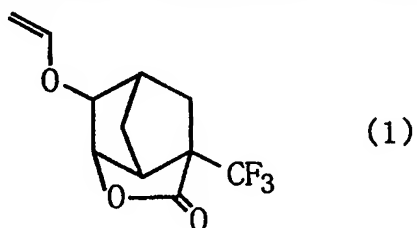
本発明のさらに他の目的は、基板密着性に優れ、しかも波長 300 nm 以下の光、特に真空紫外光に対する透明性が高い高分子化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、露光に用いる光に対して高い透明性を有するとともに、酸脱離性、耐エッチング性、基板密着性等の諸特性をバランスよく備えた高分子化合物を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ラクトン環骨格を有する新規な重合性単量体を見出すとともに、この単量体を重合に付すことにより、基板密着性に優れ、しかも波長 300 nm 以下の光、特に真空紫外光に対する透明性が高い高分子化合物が得られること

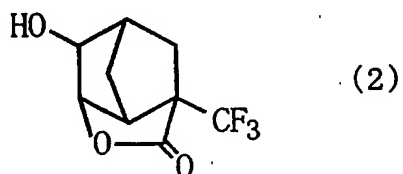
、また他の単量体との共重合により、露光に用いる光に対する透明性、基板密着性、酸脱離性、耐エッチング性等の諸特性をバランスよく備えた高分子化合物が得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

5 すなわち、本発明は、下記式（１）



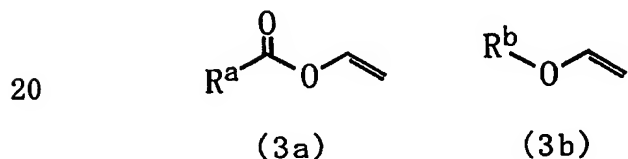
10 で表される 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンを提供する。

本発明は、また、下記式（２）



15

で表される 6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンと、下記式（３a）又は（３b）

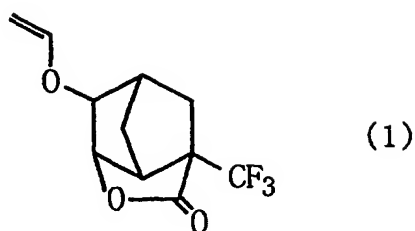


20

（式中、R^a、R^bは、それぞれ、水素原子又は炭化水素基を示す）

で表される化合物とを反応させて、下記式（１）

25



5

で表される 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンを得ることを特徴とする 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンの製造法を提供する。

10 本発明は、さらに、上記 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンに対応する繰り返し単位を含む高分子化合物を提供する。

この高分子化合物は、さらに酸脱離性機能を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

15 本発明によれば、基板密着性に優れ、しかも波長 300 nm 以下の光、特に F₂エキシマレーザー（157 nm）等の真空紫外光に対して透過性が高い高分子化合物を得る上で有用な新規なラクトン環含有重合性単量体が提供される。また、ポリマーに優れた基板密着性と高い透明性とを付与できるとともに、フォトレジストとして要求される諸機能を付与するための他の単量体と容易に共重合できる新規なラクトン環含有重合性単量体が提供される。

20

本発明の高分子化合物は、基板密着性に優れ、しかも波長 300 nm 以下の光、特に真空紫外光に対する透明性が高い。また、露光に用いる光に対する透明性、親水性、酸脱離性、耐エッチング性、基板密着性等の諸特性をバランスよく発揮しうる。そのため、該高分子化合物をフォ

25

トレジスト用樹脂として用いることにより微細なパターンを高い精度で

形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

5 [6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン]

本発明の6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンは前記式(1)で表される。この単量体はビニル部位で重合して高分子化合物を与える。この単量体は、ラクトン骨格を有することからポリマーに基板密着性を付与できる。また、ラクトンの-COO-基の α 位にトリフルオロメチル基を有していることから、波長300nm以下の光、特に真空紫外光に対する高い透明性をポリマーに付与できる。また、この単量体は、フォトレジストとして要求される諸機能(例えば、透明性、酸脱離性、基板密着性、親水性、耐エッチング性等)を付与するために用いられる各種単量体、例えば他のビニルエーテル系単量体やアクリル酸エステル系単量体などと共重合しやすい。そのため、例えば真空紫外光等に対する透明性に優れ、しかも酸脱離性、基板密着性、親水性、耐エッチング性等の特性をバランスよく具備した高分子化合物を容易に調製することができる。

20 式(1)で表される6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンは、前記式(2)で表される6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンと、前記式(3a)又は(3b)で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。式中、R^a、R^bは、それぞれ、水素原子又は炭化水素基を示す。

R^a、R^bにおける炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などのアルキル基（好ましくは、炭素数1～10程度のアルキル基）；アリル基などのアルケニル基（好ましくは、炭素数2～10程度のアルケニル基）；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリアル基；ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。R^a、R^bとしては、特に、メチル基などの炭素数1～3のアルキル基及びフェニル基が好ましい。

式（2）で表される化合物と式（3a）で表される化合物との反応はイリジウム化合物触媒等の金属化合物触媒の存在下で行われる。イリジウム化合物触媒としては、特に限定されないが、イリジウム錯体が好ましく、特に、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素；アセトニトリルなどのニトリル類；テトラヒドロフランなどのエーテル類等を配位子として有する有機イリジウム錯体が好ましく用いられる。有機イリジウム錯体の代表的な例として、ジ- μ -クロロテトラキス（シクロオクテン）ニイリジウム（I）、ジ- μ -クロロテトラキス（エチレン）ニイリジウム（I）、ジ- μ -クロロビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニイリジウム（I）、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）イリジウムテトラフルオロボレート、（1, 5-シクロオクタジエン）（アセトニトリル）イリジウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。触媒の使用量は、式（2）で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.3モル程度である。

上記の反応においては、反応系に塩基を存在させることにより、反応速度が著しく増大する。塩基には無機塩基及び有機塩基が含まれる。無

機塩基としては、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩などが
5 挙げられる。有機塩基としては、例えば、酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属有機酸塩、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコシド、トリエチルアミンなどの第3級アミン、ピリジンなどの含窒素芳香族複素環化合物などが挙げられる。塩基の使用量は、式(2)で表される化合物1モルに対して、例えば0.001~3モル、好ましくは0.
10 005~2モル程度である。

式(2)で表される化合物と式(3b)で表される化合物との反応(エーテル交換反応)はパラジウム化合物触媒、水銀化合物触媒、コバルト化合物触媒等の金属化合物触媒の存在下で行われる。パラジウム化合物触媒としては、例えば、酢酸パラジウムや塩化パラジウム等のパラジウム化合物と窒素二座配位子(1, 10-フェナントロリン、2, 2'-
15 ビピリジルなど)との錯体(パラジウム錯体)などが挙げられる。水銀化合物触媒としては、例えば、酢酸水銀等の水銀化合物と上記窒素二座配位子との錯体(水銀錯体)などが挙げられる。また、コバルト化合物触媒としては、コバルト(II)アセチルアセトナート(1水塩、2水塩
20 等)、コバルトカルボニルなどのコバルト錯体などが挙げられる。触媒の使用量は、式(3b)で表される化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.3モル程度である。

式(2)で表される化合物と式(3a)又は(3b)で表される化合物との反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては、例えば
25 、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、トルエン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素

、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、アセトン等のケトン、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド、アセトニトリル等のニトリルなどが挙げられる。式（3a）又は（3b）で表される化合物の使用量は、式（2）で表される化合物1モルに対して、通常0.9～1.3モル程度であるが、反応効率を高めるため、何れか一方の原料を大過剰量用いてもよい。また、反応で副生するアルコール等を留去しながら反応を行ってもよい。反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。反応温度は、反応成分の種類等に応じて適宜選択でき、例えば－10℃～150℃程度である。

- 10 反応生成物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

〔高分子化合物〕

- 本発明の高分子化合物は、前記式（1）で表される6－トリフルオロメチル－2－ビニルオキシ－4－オキサトリシクロ〔4.2.1.0^{3,7}〕ノナン－5－オンに対応する繰り返し単位（モノマー単位）を含んでいる。このような高分子化合物は前記式（1）で表される化合物を重合に付すことにより得ることができる。

- 本発明の高分子化合物は、レジストとして要求される諸機能を十分にバランスよく具備するため、上記式（1）で表される化合物に対応する繰り返し単位に加えて、他の繰り返し単位を有していてもよい。このような他の繰り返し単位は、該繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体と式（1）で表される化合物とを共重合させることにより製造できる。前記他の繰り返し単位としては、例えば、基板密着性及び／又は親水性機能を高める繰り返し単位、酸脱離性機能を有する繰り返し単位、耐エッチング性機能を有する繰り返し単位、透明性を高める繰り返し単位などが挙げられる。また、本発明の高分子化合物の調製に際しては、共

重合を円滑に進行させたり、共重合体組成を均一にするために用いる単量体をモノマーとして用いることもできる。

基板密着性又は親水性機能を高める繰り返し単位は、極性基を有する重合性不飽和単量体をモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。前記極性基として、例えば、保護基を有していてもよいヒドロキシ基、保護基を有していてもよいカルボキシ基、保護基を有していてもよいアミノ基、保護基を有していてもよいスルホ基、ラクトン環含有基などが挙げられる。前記保護基としては有機合成の分野で慣用のものを使用できる。極性基を有する重合性不飽和単量体としてはレジストの分野で公知の化合物を使用できる。

酸脱離性機能を有する繰り返し単位は、例えば、(1) エステルを構成する酸素原子の隣接位に、第3級炭素を有する炭化水素基や2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基等が結合した(メタ)アクリル酸エステル誘導体、(2) エステルを構成する酸素原子の隣接位に炭化水素基(脂環式炭化水素基、脂肪族炭化水素基、これらが結合した基など)を有しており、且つ該炭化水素基に-COOR基(Rは第3級炭化水素基、2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基等を示す)が直接又は連結基を介して結合している(メタ)アクリル酸エステル誘導体などをモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。なお、前記Rにおける第3級炭化水素基の第3級炭素の隣接位には少なくとも1つの水素原子が結合した炭素原子が存在する必要がある。このような(メタ)アクリル酸エステル誘導体としてはレジストの分野で公知の化合物を使用できる。酸脱離性機能を付与する重合性不飽和単量体の代表例として、例えば、tert-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、2-テトラヒドロピラニル 2-トリフルオロメチルアクリレート、2-テトラヒドロフラニル 2-

トリフルオロメチルアクリレートなど、及びこれらに対応する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

耐エッチング性機能を付与しうる重合性不飽和単量体の代表例として、例えば、1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、
5 シクロヘキシル 2-トリフルオロメチルアクリレートなど、及びこれらに対応する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

また、真空紫外光等に対する透明性を高める機能を付与しうる重合性不飽和単量体としては、分子内にフッ素原子を有する重合性化合物が挙げられる。

10 本発明の高分子化合物において、式（1）で表される化合物に対応する繰り返し単位の割合は特に限定されないが、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、一般には1～99モル%、好ましくは5～95モル%、さらに好ましくは10～80モル%であり、特に20～70モル%程度が好ましい。酸脱離性機能を有する繰り返し単位の割合は、ポリ
15 マーを構成する全モノマー単位に対して、例えば5～80モル%、好ましくは10～60モル%程度である。

本発明の重合性単量体を（共）重合に付して高分子化合物を得るに際し、重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合など、アクリル系ポリマー等を製造する際に用いる慣用の方法により
20 行うことができるが、特に溶液重合が好適である。溶液重合の際、均質なポリマーを得るため滴下重合法を用いてもよい。

重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル（ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等グリコールエーテル類などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環
25 状エーテルなど）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の

グリコールエーテルエステル類など)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)、アミド(N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなど)、スルホキシド(ジメチルスルホキシドなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノールなど)、炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など)、これらの混合溶媒などが挙げられる。また、重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。重合温度は、例えば30~150℃程度の範囲で適宜選択できる。

- 10 重合により得られたポリマーは、沈殿又は再沈殿により精製できる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、また混合溶媒であってもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素;シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素;クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など)、ニトロ化合物(ニトロメタン、ニトロエタンなど)、ニトリル(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、エーテル(ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど)、エステル(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、カル
- 15
- 20
- 25

ボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

高分子化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば1000～500000程度、好ましくは3000～50000程度であり、分子量分布（ M_w/M_n ）は、例えば1.5～2.5程度である。なお、前記 M_n は数平均分子量を示し、 M_n 、 M_w ともにポリスチレン換算の値である。

[フォトレジスト用樹脂組成物と半導体の製造]

フォトレジスト用樹脂組成物は上記本発明の高分子化合物と光酸発生剤とを混合することにより調製できる。フォトレジスト用樹脂組成物は、レジスト性能を損なわない範囲で、前記高分子化合物以外のポリマーを含んでいてもよい。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度やポリマーおける各繰り返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、高分子化合物 100 重量部に対して 0.1 ~ 30 重量部、好ましくは 1 ~ 25 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量部程度の範囲から選択できる。

- 5 フォトレジスト用樹脂組成物は、必要に応じて、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒
- 10 など）、塩基性化合物（ヒンダードアミン化合物など）、界面活性剤、溶解阻止剤、増感剤、安定剤などを含んでいてもよい。

- 15 こうして得られるフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

- 20 基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば 0.01 ~ 20 μ m、好ましくは 0.05 ~ 1 μ m 程度である。

- 25 露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂、Kr₂、KrAr、Ar₂等）などが使用される。露光エネルギーは、例えば 0.

1 ~ 1 0 0 0 m J / c m²程度である。

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記
高分子化合物の酸脱離性基の脱離部位が速やかに脱離して、可溶化に寄
与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液
5 による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

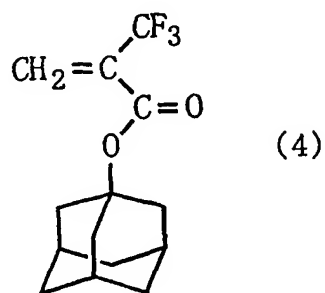
実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は
これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、ポリマーの
10 構造式中の括弧の右下の数字は該繰り返し単位（モノマー単位）に対応
する単量体の仕込みモル%を示す。重量平均分子量（M_w）及び分子量
分布（M_w/M_n）は、検出器として屈折率計（R_I）を用い、溶離液
としてテトラヒドロフラン（THF）を用いたGPC測定により、標準
ポリスチレン換算で求めた。GPCは、昭和電工（株）製のカラムKF
15 - 8 0 6 L（商品名）を3本直列につないだものを使用し、カラム温度
4 0 °C、R_I温度4 0 °C、溶離液の流速0. 8 m l /分の条件で行った
。

製造例 1

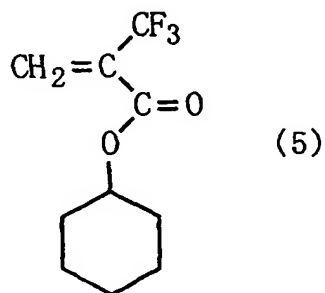
温度計を備えた3つ口フラスコに、1-アダマンタノール15. 2 g
20 （0. 1 m o l）、トリエチルアミン12. 1 g（0. 1 2 m o l）、
テトラヒドロフラン200 m lを入れ、窒素気流下、氷冷しつつ攪拌し
た。この混合液中に、2-（トリフルオロメチル）アクリル酸クロリド
19. 0 g（0. 1 2 m o l）を加え、室温で2時間攪拌した。反応後
、混合液を減圧濃縮し、濃縮残渣に純水を300 m l加え、酢酸エチル
25 300 m lで2回抽出した。有機層を合わせ、5重量%炭酸水素ナトリ
ウム水溶液300 m l、10重量%食塩水300 m lでそれぞれ洗浄し

、硫酸マグネシウムで乾燥して減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、下記式(4)で表される1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート [= 1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)アダマンタン] 19.7 g (0.072 mol) を得た。



製造例 2

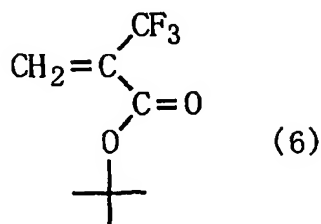
1-アダマンタノールの代わりに、シクロヘキサノール 10.0 g (0.10 mol) を用いたほかは、製造例 1 と同様の操作を行い、下記式(5)で表されるシクロヘキシル 2-トリフルオロメチルアクリレート [= 1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)シクロヘキサン] 17.8 g (0.080 mol) を得た。



製造例 3

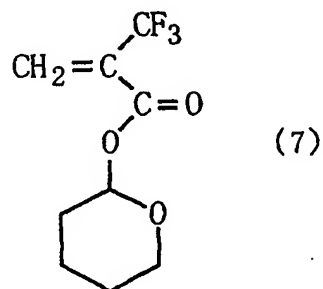
1-アダマンタノールの代わりに、tert-ブチルアルコール 7.41 g (0.10 mol) を用いたほかは、製造例 1 と同様の操作を行い、下記式(6)で表される tert-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート [= 2-メチル-2-(2-トリフルオロメチル-2-

プロペノイルオキシ) プロパン] 10.2 g (0.052 mol) を得た。



製造例 4

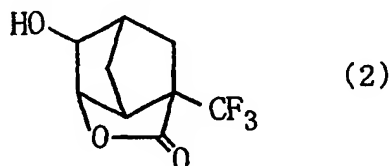
2-トリフルオロメチルアクリル酸 7.0 g (50 mmol)、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 4.2 g (50 mmol)、無水リン酸 0.10 g (1 mmol) の混合液を室温で 30 分攪拌し、反応混合液をアルミナカラムを通した後に減圧蒸留にて精製することにより、下記式 (7) で表される 2-テトラヒドロピラニル 2-トリフルオロメチルアクリレート [=2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テトラヒドロピラン] 6.7 g (30 mmol) を得た。



実施例 1

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロートを備えた 3 つ口フラスコに、4-トリフルオロメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-6-エン-4-カルボン酸 90.4 g (0.438 mol)、タングステン酸 8.22 g (32.9 mmol)、水 190.8 g を入れ、液温 80℃ で攪拌し、原料のカルボン酸を溶解させた。次に、15 重量% 過酸化水素水 103.6 g (過酸化水素 15.5 g、0.457 mol) を 15 分かけ

て滴下した。反応液を80℃でさらに4時間攪拌した。反応液を室温まで放冷し、10重量% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液2.1L、10重量%炭酸ナトリウム水溶液280mlを加え、酢酸エチル1.5Lで2回抽出した。有機層を10重量%炭酸ナトリウム水溶液1.5Lで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去し、粗精製物65.9gを得た。この粗精製物をイソプロピルエーテルから再結晶することにより、下記式(2)で表される6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン35.0g(0.158mol)を得た。なお、原料として用いた4-トリフルオロメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-6-エン-4-カルボン酸は、シクロペンタジエンと2-トリフルオロメチルアクリル酸を定法(J. Org. Chem., 56(5), 1718-1725(1991)などを参照)に従ってディールスアルダー反応させることにより合成したもの(エンド体とエキソ体の混合物)を用いた。



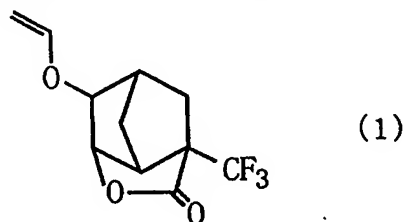
[6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンのスペクトルデータ]

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.83-1.89(m, 2H), 2.14-2.24(m, 3H), 2.53(s, 1H), 3.38(dd, 1H), 3.81(s, 1H), 4.50(d, 1H)

ジムロート冷却管、温度計、滴下ロートを備えた3つ口フラスコに、6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン4.44g(20mmol)、炭酸ナトリウム1.27g(12mmol)、ジ- μ -クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)134mg(0.2mmol)

25

1) 、トルエン 30 ml を入れ、アルゴン雰囲気下で 100℃ に加熱
 した。この混合物にプロピオン酸ビニル 4.0 g (40 mmol) を 1
 時間かけて滴下し、さらに 100℃ で 2 時間反応させた。この反応液を
 室温まで放冷し、沈殿を濾別して濾液を減圧濃縮した。濃縮残渣を減圧
 5 蒸留にて精製することにより、下記式 (1) で表される 6-トリフルオ
 ロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}]
 ノナン-5-オン 3.26 g (13.1 mmol) を得た。



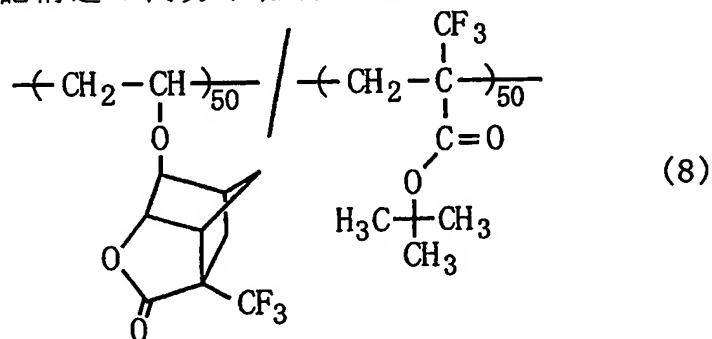
[6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシク
 ロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-5-オンのスペクトルデータ]

15 ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.87(d, 1H), 1.94(dd, 1H), 2.15(d, 1H),
 2.68(s, 1H), 3.39(d, 1H), 3.84(s, 1H), 4.18(dd, 1H), 4.26(dd, 1H), 4.60(d,
 1H), 6.34(q, 1H)

MS m/e 345 (M+H), 205

実施例 2

下記構造の高分子化合物の合成



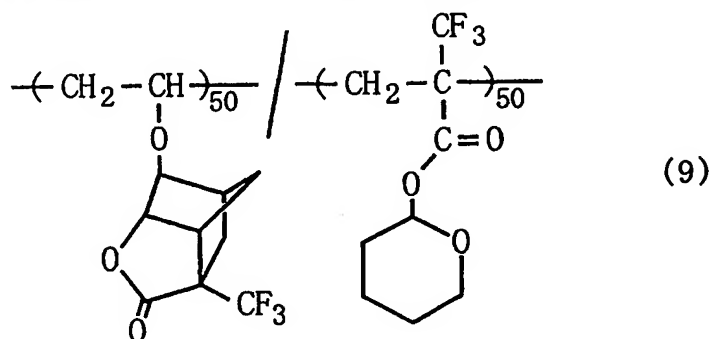
25

還流管、攪拌子、3方コックを備えた 100 ml 丸底フラスコに、6

ートリフルオロメチルー２－ビニルオキシ－４－オキサトリシクロ〔４
 ．２．１．０^{３，７}〕ノナン－５－オン５．５９ｇ（２２．５ｍｍｏｌ）
 、２－メチルー２－（２－トリフルオロメチルー２－プロペノイルオキシ）
 プロパン４．４１ｇ（２２．５ｍｍｏｌ）、及び開始剤〔和光純薬
 工業（株）製、商品名「Ｖ－６５」〕０．１０ｇを入れ、プロピレング
 5 リコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）６．０ｇに溶解
 させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を６
 ０℃に保ち、窒素雰囲気下、３時間攪拌した。反応液をテトラヒドロフ
 ラン３０．０ｇで希釈し、続いてヘキサン４５０ｇと酢酸エチル５０ｇ
 10 の混合液５００ｇに滴下して、生じた沈殿物を濾過することで精製を行
 った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、テトラヒドロフラン３５ｇに溶解
 し、続いてヘキサン４５０ｇと酢酸エチル５０ｇの混合液５００ｇに滴
 下して、生じた沈殿物を濾別することで精製を繰り返した。減圧乾燥後
 に得られたポリマーは７．７ｇであった。このポリマーをＧＰＣ分析し
 15 たところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が７３００、分子量
 分布が２．０５であった。また、¹³C－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ₃中）分析の
 結果、ポリマーの組成は４４：５６（モル比）（構造式の左から順）で
 あった。

実施例 3

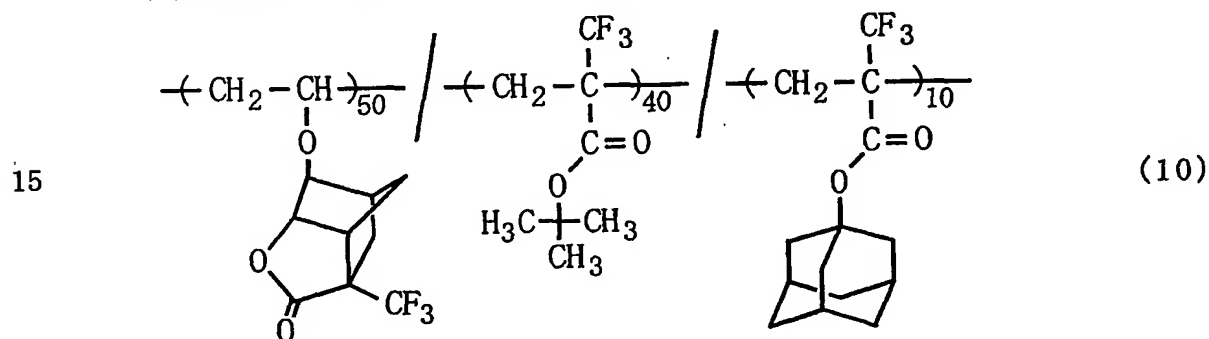
20 下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン 5.25 g (21.2 mmol)、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)テトラヒドロピラン 4.75 g (21.2 mmol) を用いた以外は実施例2と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは7.7 gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が7300、分子量分布が2.10であった。また、¹³C-NMR (CDCl₃中) 分析の結果、ポリマーの組成は44:56 (モル比) (構造式の左から順) であった。

实施例 4

下記構造の高分子化合物の合成

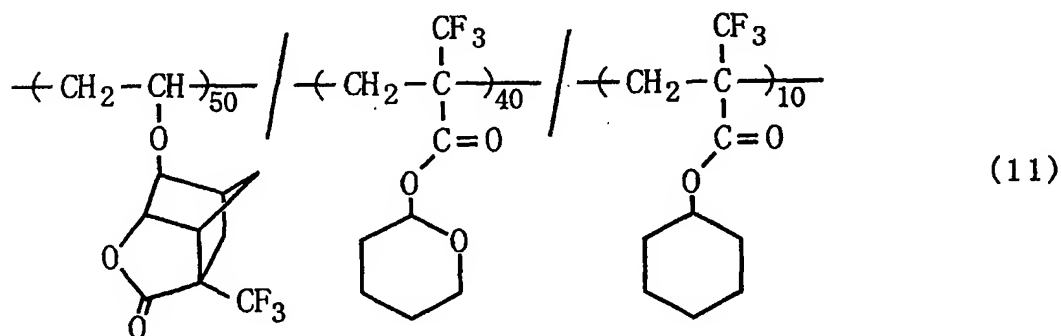


原料モノマーとして、6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-
4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン5.4
5 g (22.0 mmol)、2-メチル-2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)プロパン3.45 g (17.6 mmol)、
1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)アダマンタン1.10 g (4.4 mmol)を用いた以外は実施例2と同様の
手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは7.1 gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレ

ン換算の重量平均分子量が 6800、分子量分布が 1.98 であった。
また、 ^{13}C -NMR (CDCl₃ 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 4
5 : 38 : 17 (モル比) (構造式の左から順) であった。

实施例 5

5 下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン 5. 2 g (21. 2 mmol)、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テトラヒドロピラン 3. 80 g (17. 0 mmol)、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) シクロヘキサン 0. 94 g (4. 2 mmol) を用いた以外は実施例2と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは6. 8 gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が7000、分子量分布が1. 89であった。また、¹³C-NMR (CDCl₃中) 分析の結果、ポリマーの組成は44:42:14 (モル比) (構造式の左から順) であった。

評価試験

(ポリマーの透過率)

25 上記実施例 2～5 で得られた各ポリマーについて、該ポリマー 1 g を
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 1

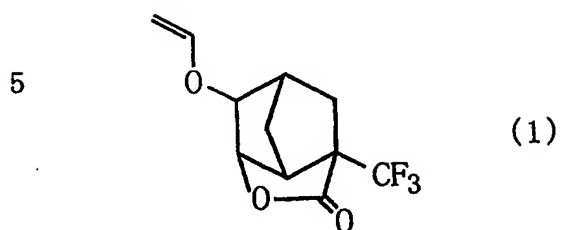
0 g に溶解させ、0.2 μ m のフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。これらのポリマー溶液をMgF₂基板上にスピコートにより塗布した後、ホットプレートを用いて100℃で120秒間ベークし、膜厚100 nmのポリマー膜を作製した。このポリマー膜の波長157 nmにおける光の透過率を真空紫外光度計〔日本分光（株）製、VUV-200S〕を使用して測定したところ、何れの場合も50%以上であった。

（レジストの調製及びパターンの形成）

上記実施例2～5で得られたポリマーについて、該ポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と混合して、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。この組成物をシリコンウエハーにスピコーティング法により塗布し、厚み1.0 μ mの感光層を形成した。ホットプレートにより温度100℃で150秒間プリベークした後、波長247 nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30 mJ/cm²で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストベークした。次いで、0.3 Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.20 μ mのライン・アンド・スペースパターンが得られた。

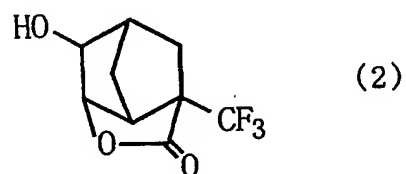
請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)

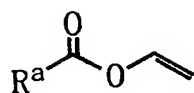


で表される 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン。

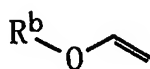
10 2. 下記式 (2)



15 で表される 6-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンと、下記式 (3a) 又は (3b)



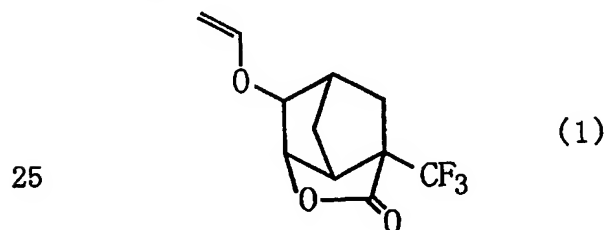
(3a)



(3b)

(式中、R^a、R^bは、それぞれ、水素原子又は炭化水素基を示す)

で表される化合物とを反応させて、下記式 (1)



で表される 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンを得ることを特徴とする 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンの製造法。

- 5 3. 請求の範囲第 1 項に記載の 6-トリフルオロメチル-2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オンに対応する繰り返し単位を含む高分子化合物。

4. さらに、酸脱離性機能を有する繰り返し単位を含む請求の範囲第 3 項に記載の高分子化合物。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07D307/00, C08F16/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07D307/00, C08F16/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-160612 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Particularly, Par. No. [0087] (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-73321 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Particularly, Par. No. [0103] & EP 1288186 A2 05 March, 2003 (05.03.03)	1-4
Y	WO 2002/036533 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2004 (13.07.04)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008849

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANDO, Shinji et al., "DFT calculations of photoabsorption spectra for alicyclic and heterocyclic compounds in the VUV region", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2003, 16(4), 537-544	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D307/00, C08F16/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D307/00, C08F16/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-160612 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003. 06. 03, 特に 段落番号【0087】 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2003-73321 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003. 03. 12, 特に 段落番号【0103】 & EP 1288186 A2, 2003. 03. 05	1 - 4
Y	WO 2002/036533 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 05. 10 (フ ァミリーなし)	1 - 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田名部 拓也

4 P

3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	ANDO, Shinji et al., DFT calculations of photoabsorption spectra for alicyclic and heterocyclic compounds in the VUV region, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2003, 16(4), 537-544	1 - 4